

**ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ
НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ**

ФАКТОР ВРЕМЕНИ И НЕЙТРОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ

А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Г.Н. Филимонов, В.К. Шамардин

Фактор времени имеет определяющее значение в обычной тепловой энергетике, когда конструкции и узлы работают в условиях ползучести, длительной прочности, относительно значительной релаксации напряжений. Особенно сложно при этом оценивать длительную пластичность во времени и ее временные, температурные и силовые зависимости [1-3].

Конструкционные материалы атомных энергетических установок по сравнению с материалами традиционных энергетических установок находятся в более сложных условиях, так как нейтронное облучение ускоряет процессы ползучести, усиливает временную зависимость прочности, резко снижает деформационную способность при умеренных и высоких температурах, смещает интервал хладноломкости в область более высоких температур, вызывает порообразование и радиационное распухание, а также понижает сопротивляемость коррозионному разрушению [3-6].

Еще более сложной проблемой является создание конструкционных материалов для основных узлов термоядерных реакторов. Если даже не рассматривать взаимодействие плазмы с поверхностью материала первой стенки, остается проблема предотвращения в нем более сильного охрупчивания и более резкого неблагоприятного изменения объемных свойств.

Освоение ядерных и термоядерных источников энергии ставит перед физикой твердого тела и радиационным материаловедением чрезвычайно сложные задачи фундаментального и прикладного характера, связанные с низкой стойкостью материалов под облучением.

Анализ изменения температурной зависимости длительной пластичности аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов дал основание заключить следующее [2, 3]. В необлученных металлах с увеличением времени до разрушения минимум длительной пластичности смещается в область более низких температур и одновременно уменьшаются ее предельные значения. В условиях же нейтронного облучения на этот процесс накладывается радиационная повреждаемость и накопление гелия в результате протекания (n, α) -реакций. Это усиливает охрупчивание как в интервале 500-650°C, так и (особенно резко) выше 700°C. Подавляющее влияние в последнем случае оказывают гелий, эволюция и перемещение гелиевых пузырьков к границам зерен. Следует также отметить, что гелиевое охрупчивание аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов необходимо увязывать и со стабильностью к захвату гелия [3]. Сказанное в значительной мере иллюстрируется рис. 1, на котором показана температурно-временная зависимость пластичности аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов тепловых и атомных (на быстрых нейтронах) энергетических установок.

Еще более детально следует остановиться на некоторых особенностях распада твердых растворов. Зарождение новой избыточной фазы не проис-

ходит «мгновенно», а требуется определенное, иногда очень длительное время для её выделения. При выделении избыточной фазы последовательно происходят следующие процессы: появление сегрегатов, двумерных, а затем трехмерных образований типа зон Гинье-Престона-Багаряцкого, каких-то промежуточных состояний, когерентной фазы и, наконец, обособленной фазы, имеющей границы раздела [2, 3, 7]. Эти процессы присущи всем пересыщенным твердым растворам, но развитие их с учетом температурно-временных факторов различно, т.е. в одних сталях (например, в дисперсионно-твердеющих) они сильно выражены, а в других (твердорастворно-упрочняемых) – более слабо. При этом наиболее важны те структурно-фазовые превращения, которые происходят внутри твердого раствора, т.е. до обособления и коагуляции избыточной фазы – в инкубационном латентном периоде распада.

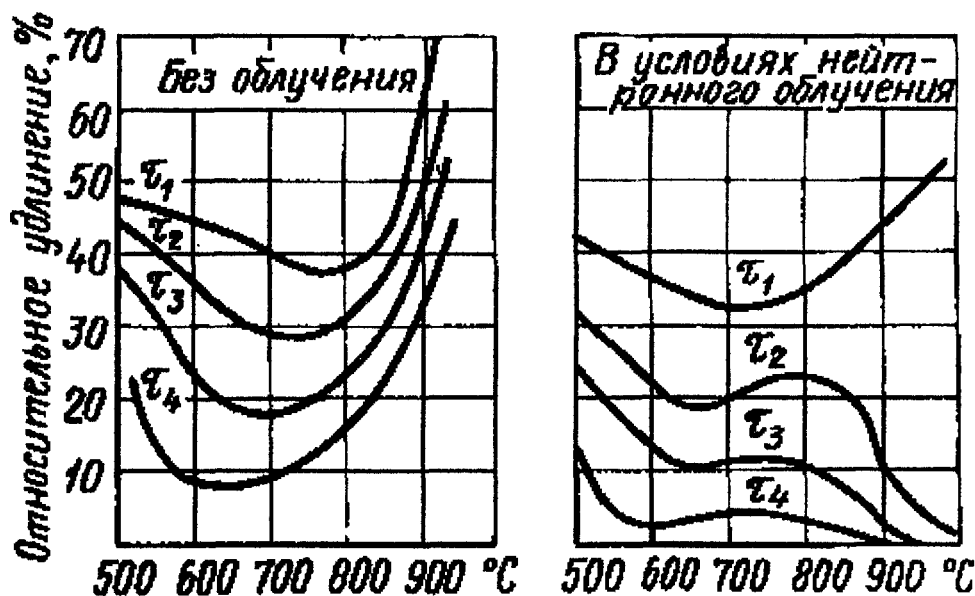


Рис. 1. Характер изменения температурно-временной зависимости длительной пластичности в аустенитных хромоникелевых сталях и сплавах без облучения и в условиях нейтронного облучения.

Согласно нашей структурно-кинетической концепции [2-5, 7] с увеличением длительности старения максимумы упрочнения и охрупчивания (как и длительной пластичности) смещаются в область более низких температур. Однако при относительно низких температурах указанные процессы распада твердых растворов будут затормаживаться в соответствии с диффузионной подвижностью атомов, формирующих вторичную фазу.

Для примера (рис. 2) рассмотрим данные по влиянию длительного старения при высоких температурах на изменение кратковременных механических свойств при комнатной температуре мартенситно-старееющей стали марки 01Н17К13М5ТЮ (практически безуглеродистый мартенсит, ОЦК-структура, 0,8% Ti) и сплава нимоник ХН77ТЮ (ГЦК-структура, 2,65% Ti). Из данных следует, что в качественном отношении закономерности упрочнения и охрупчивания при старении различных по строению и пересыщен-

ности легирующими элементами твердых растворов довольно близки между собой (упрочнение и охрупчивание во времени смещаются в область более низких температур). Однако в количественном отношении обнаруживается довольно разительная картина [7].

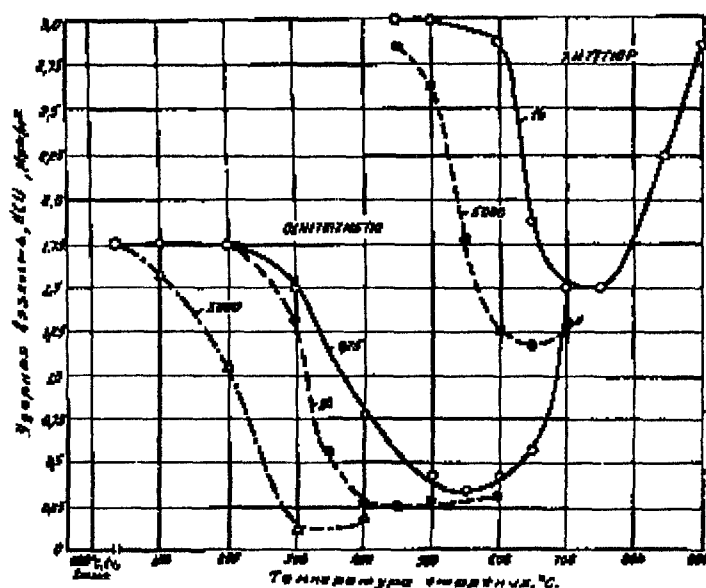


Рис .2. Характер изменения и предельные значения ударной вязкости

Было рассмотрено изменение некоторых жаропрочных свойств и кратковременных свойств после длительного старения различных сталей и сплавов при высоких температурах. Анализировалась преимущественно деформационная способность конструкционных материалов, т.е. одна из основных характеристик работоспособности. Но это рассмотрение касалось тех металлических материалов, в которых в период работы протекают процессы ползучести. Но если в период работы длительная прочность не реализуется? Для примера берутся атомные энергетические водо-водяные установки, максимальная температура в которых не превышает 350-370°C.

Этот вопрос особо поднимается в связи с возможным увеличением срока службы водо-водяных действующих и проектируемых реакторов ЯЭУ до 60-80 и более лет. В таком случае необходимо уделять особое внимание теоретическим и прикладным вопросам влияния временного фактора в условиях непрерывного нарастания нейтронного блуждения (и γ -излучения) при умеренных температурах на комплекс механических, коррозионных и других свойств [3-6]. Некоторые из этих вопросов актуальны сейчас. Так, недооценка развития во времени процессов радиационно-стимулированной диффузии, особенно структурно-фазовых превращений при облучении, изменения в твердом растворе предельной растворимости вредных примесей, и порой — весьма большое (например, значительное падение растворимости фосфора в феррите корпусных сталей при их облучении), привела к пересмотру принципов легирования корпусных сталей, предельному допущению в них основных и примесных элементов, чистоте шихты и вообще к усовершенствованию процессов металлургического передела [1-3, 5, 8].

Эксплуатация и дальнейшее строительство ЯЭУ требуют непрерывного совершенствования конструирования, технологических процессов изготовления полуфабрикатов и готовых узлов, улучшения условий эксплуатации и соответствия этим условиям оптимальных конструкционных материалов [3]. Таким образом, идет процесс непрерывного совершенствования ответственной конструкции в условиях деградации первоначальных различных свойств, совершенствуется архитектура изделия (если не было допущено явных недоработок и отступлений). Здесь не было уделено должного внимания значимой роли нейтронного облучения в развитии и протекании радиационно-индуцированных распадов. Следует еще раз повторить, что влияние радиации на ускорение диффузионных процессов известно. Это позволило стимулировать структурно-фазные превращения при облучении сплавов [8-10]. В настоящее время можно отметить большую роль радиационного воздействия, чем ранее отмечалось, на процессы зарождения и формирования вторичных фаз при более низкой температуре их появления. Причем неизбежно большее влияние радиационного воздействия на свойства металлов при длительных температурно-временных циклах под нагрузкой [3, 12-14].

В свое время нами ставился эксперимент об установлении той наиболее низкой температуры, при которой начинает реализовываться длительная прочность. Было установлено [1], что при температуре 300°C ползучесть в дисперсионно-твердеющей стали X12H20T3P практически не проявляется и металл разрушается (мгновенно) только при условиях, соответствующих величине временного сопротивления. В интервале температур 350-450°C ощутимо проявляется ползучесть. При 450°C снижение прочности во времени уже имеет практическое значение.

Эти данные были получены в отсутствие нейтронного облучения.

В условиях нейтронного (и ионного) облучения диффузия ускоряется потому, что увеличивается и плотность дислокаций. Радиационные дефекты, изменяя термодинамические и кинетические условия процесса зарождения вторичных фаз и их выделения, способствуют распаду как бы исходных пересыщенных твердых растворов, а также ставших пересыщенными в новых специфических условиях.

Если для объяснения ускорения некоторых превращений под влиянием облучения во многих случаях достаточно привлечения представлений о радиационно-стимулированной диффузии, то в настоящее время известны случаи, когда превращение в данной системе или в данной стали происходит только при наличии радиации. Например, в условиях только радиации реакторные стали становятся пересыщенными фосфором, происходит его миграция к поверхностям раздела и границам зерен, а затем, по мере развития процессов предвыделения, возможно образование когерентных фосфидов и далее, с увеличением дозы облучения, даже обособление их.

В рассмотренных случаях неизбежно проявление уменьшения растворимости легирующего элемента или примеси в матрице, т.е. сдвиг влево кривой растворимости. По-видимому, величина предельной растворимости

данного элемента является функцией (при данной длительности) суммарного нейтронного потока.

Можно согласиться с констатацией того факта, что выдержки при температурах 350-500°C длительностью до 20000 ч не приводят к значительному изменению прочности, пластичности, ударной вязкости и критической температуры хрупкости низколегированной корпусной стали [11]. Однако эти выдержки весьма незначительны в сравнении с намечавшимся ресурсом. Поэтому температурно-временные факторы в условиях весьма длительной эксплуатации ЯЭУ, когда проявляются не только радиационно-стимулиро-ванная диффузия, но и радиационно-стимулированный и радиационно-индуцированный распады твердых растворов, должны быть все-сторонне исследованы. Причем следует изучать не только миграционные процессы вредных примесей в инкубационном периоде распада в перлитных сталях, но и возможность проявления склонности к межкристаллитной коррозии аустенитных сталей, резкое повышение температуры вязкохрупкого перехода и др.

Лишь положительные ответы на поставленные и смежные с ними вопросы могут служить действенным основанием для возможного значительного увеличения срока эксплуатации ЯЭУ. Например, важно знать, возможен ли при длительном старении при умеренных температурах (например, до 350°C) в условиях воздействия нагрузки и нейтронного облучения дальнейший распад твердого раствора в применяемых низколегированных высокоотпущенных ферритно-перлитных сталях типа 15X2МФА, как это отразится на температуре вязко-хрупкого перехода, степени охрупчивания, предельных значениях ударной вязкости и др.

Ранее было показано, что в высокоотпущенной мартенситностареющей стали марки 05X13Н4М наложение последующего отпуска при температуре 350°C длительностью 20000 ч приводило к дальнейшему снижению ударной вязкости и заметному повышению температуры вязко-хрупкого перехода [3]. В этом случае происходит дальнейшее зарождение и последующее за ним обособление карбидов, так как растворимость углерода при этой относительно низкой температуре заметно меньше, чем при температуре высокого отпуска или двойного высокого отпуска, оптимального для данной хромоникелевой мартенситностареющей стали (нагрев до 620°C, выдержка 6ч, охлаждение на воздухе и затем нагрев до 590°C, выдержка 10ч и охлаждение на воздухе) [3]. Эти низкотемпературные карбиды имеют меньшие размеры зародыша, и процесс релаксации напряжений, возникших при их зарождении, протекает заметно медленнее.

В данном случае проанализирован только временной фактор при рабочей температуре. Если учесть и нейтронное облучение, не известно, как этот фактор будет влиять на температуру вязко-хрупкого перехода.

Рассмотрим проявления межкристаллитной коррозии в аустенитных сталях и сплавах. В отечественной промышленности не было случаев разрушения трубных систем и теплотехнического оборудования первого контура по причине межкристаллитной коррозии [6]. Не обнаружено и случаев

межзеренного коррозионного растрескивания в связи с высокой сопротивляемостью сталей 18-8 Ti межкристаллитной коррозии. В зарубежной же практике недооценка требований по высокой стойкости аустенитных сталей и сплавов к межкристаллитной коррозии сказалась в преждевременном разрушении трубных систем первого корпуса как по причине протекания процесса межкристаллитной коррозии, так и в связи с проявлением межзеренного коррозионного растрескивания [6, 10, 15].

С учетом изложенного, фактор времени и нейтронное облучение (особенно детали внутрикорпусного насыщения и облицовки) могут способствовать уменьшению растворимости в твердых растворах элемента-внедрения углерода и протеканию длительных процессов зарождения и формирования карбидов. Как известно, это ведет к проявлению «анодности» в металле поверхностей раздела и возможности появления коррозионных повреждений. Основанием для такого предположения может являться также проявление «синеломкости» в аустенитных облученных нейтронами сталях и сплавах при умеренных температурах [3]. В отсутствие облучения пластичность в этих аустенитных материалах (γ -решетка) при умеренных температурах не снижается даже после весьма длительного старения [3].

Эти примеры касаются миграции элементов-внедрения при длительном старении или в процессе воздействия при этом и нейтронного облучения. Причем не исключается, что при нейтронном повреждении матрицы возможно и проявление особых, специфических процессов диффузии элементов-замещения) [13].

Теперь рассмотрим возможность появления радиационного распухания и вакансионного порообразования в аустенитных сталях типа 18-8 и 15-15, основных конструкционных материалов атомных водо-водяных энергетических установок на тепловых нейтронах, при весьма значительном факторе времени, т.е. когда одновременно длительно действуют на металл силовая нагрузка и нейтронное облучение.

Радиационное распухание и вакансионное порообразование – недавно обнаруженное явление, которое определяет работоспособность основных элементов высокотемпературных реакторов на быстрых нейтронах. Природа этого явления, температурная и дозовая зависимости, влияние легирования и структурно-фазовых превращений и др. подробно рассмотрены [3, 5]. Однако следует еще раз остановиться на природе этого явления и путях его ослабления.

В отличие от теплового и механического воздействий (медленный нагрев до высоких температур и пластическая деформация соответственно) при облучении твердых тел высокоэнергетическими частицами (ионы, нейтроны и др.) в каждый момент образуется практически одинаковое надравновесное количество межузельных атомов и вакансий. При обеспечении их полной рекомбинации в облученном материале никаких изменений, кроме накопления продуктов ядерных реакций, явлений радиационной тряски и их последствий, не происходит.

Однако в момент облучения рекомбинировать способны только неус-

тойчивые пары Френкеля, которые находятся на довольно малом расстоянии друг от друга (несколько параметров решетки), в так называемой зоне неустойчивости, или спонтанной рекомбинации.

В процессе облучения возникают и устойчивые пары Френкеля, хотя их концентрация на два и более порядков меньше неустойчивых. Однако этих относительно устойчивых пар разноименных радиационных точечных дефектов оказывается достаточно, чтобы вызвать увеличение объема твердых тел, т.е. радиационное распухание.

Вследствие более сильного взаимодействия межузельных атомов с дислокациями и другими структурными несовершенствами и большей их подвижности в кристаллической решетке (наличие преференса) они быстрее уходят на стоки, чем вакансии. Присоединяясь к структурному дефекту (кроме пор и дислокационных вакансионных петель), межузельные атомы достраивают существующие атомные плоскости кристалла, вызывая распухание. Некомпенсированные вакансии в определенной температурной области образуют зародыши, развивающиеся со временем в поры [3, 5].

В действительности, как уже отмечалось, все твердые растворы имеют переменную растворимость в зависимости от температурно-временных факторов, которые могут усиливаться или индуцироваться нейтронным или ионным воздействием. Это значит, что определяющее влияние на повышение способности твердых тел к рекомбинации разноименных точечных радиационных дефектов оказывает не концентрационное и разноименное несоответствие, создающееся в объемах исходных твердых тел при определенном их легировании (твердо-растворное упрочнение), а несоответствие, возникающее при распаде пересыщенных (метастабильных) твердых растворов, а также интенсивность их распада.

Для подавления радиационного распухания необходимо в сталях и сплавах с помощью легирования обеспечить развитый непрерывный однородный распад твердого раствора с сильно выраженным инкубационным периодом, с определенной величиной объемной дилатации на границе раздела «формирующая фаза – матрица», а также распадов типа упорядочения, К-состояния, расслоения твердых растворов и др. [3]. Возникающие при таком распаде развитые сильные поля структурных напряжений оказываются способными перераспределять потоки разноименных точечных дефектов, ослаблять или подавлять миграцию межузельных атомов на опасные структурные стоки (экранировать их) и обеспечивать возможность их рекомбинации с вакансиями. При «сильном» распаде (развитое дисперсионное твердение) расстояние между вторичными фазами меньше, чем между дислокациями, и в связи с этим происходит преимущественно экранирование краевых дислокаций. В данном случае обеспечивается более полная рекомбинация дефектов и радиационное распухание при этом незначительно.

Если допустить «меньшую» рекомбинацию, будет происходить некоторое распухание, обеспечивающее лучшую технологичность.

В зависимости от природы, структурно-фазового состояния и условий облучения температурная область проявления распухания находится в ин-

тервале температур 0,2 - 0,6 $T_{пл}$. Считается, что при более низких температурах поры не могут расти из-за малой подвижности вакансий, а при более высоких температурах поры растворяются. Для примера сообщим, что при нейтронном облучении большой дозой (флюенс нейтронов $1,4 \cdot 10^{23}$ нейтр/см²) максимум распухания стали 09X16H15M3Б составил 28% в интервале температур 400-500°C. При более низких и при более высоких температурах радиационное распухание резко уменьшается и практически равно нулю при температурах примерно 350 и 600°C [7].

В данный период нас интересует низкотемпературная область колоколообразной кривой радиационного распухания применительно к весьма длительной работе основных узлов из аустенитных сталей водо-водяных реакторов на медленных нейтронах.

Если анализировать диаграмму структурных превращений в сплавах типа X20H45M4Б (рис. 3), то можно предположить отсутствие радиационного распухания при довольно низких температурах, так как изделие из этого (и подобных) сплава будет весьма длительно пребывать в инкубационном периоде формирования вторичных фаз. В таком случае будет благоприятно развитие дополнительной рекомбинации точечных дефектов [3].

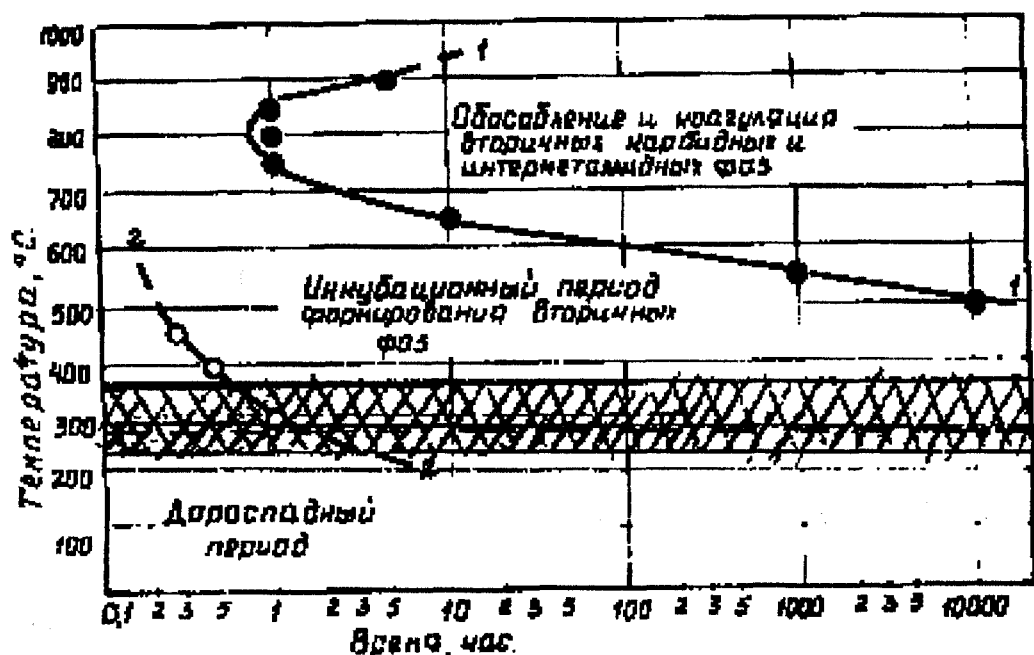


Рис. 3. Диаграмма структурных превращений в сплаве типа 03X20H45M4Б:
1-1 – начало обособления вторичных фаз, 2-1 – начало появления сегрегатов.

С другой стороны, этот температурный интервал так называемого низкотемпературного радиационного охрупчивания весьма неблагоприятен – вырождается способность равномерного течения металла с дозой нейтронного облучения и проявляется низкотемпературная ветвь распухания (рис. 4).

Прямыми экспериментами показано, что при нейтронном облучении дозой $1 \cdot 10^{23}$ нейтр/см² крупнозернистый сплав 03X20H45M4БРЦ при тем-

пературе 400°C увеличил свой объем на 1,5% (рис. 5а), а сталь X16H45M3B при тех же условиях распухла на 1,2% (рис. 5б) [7]

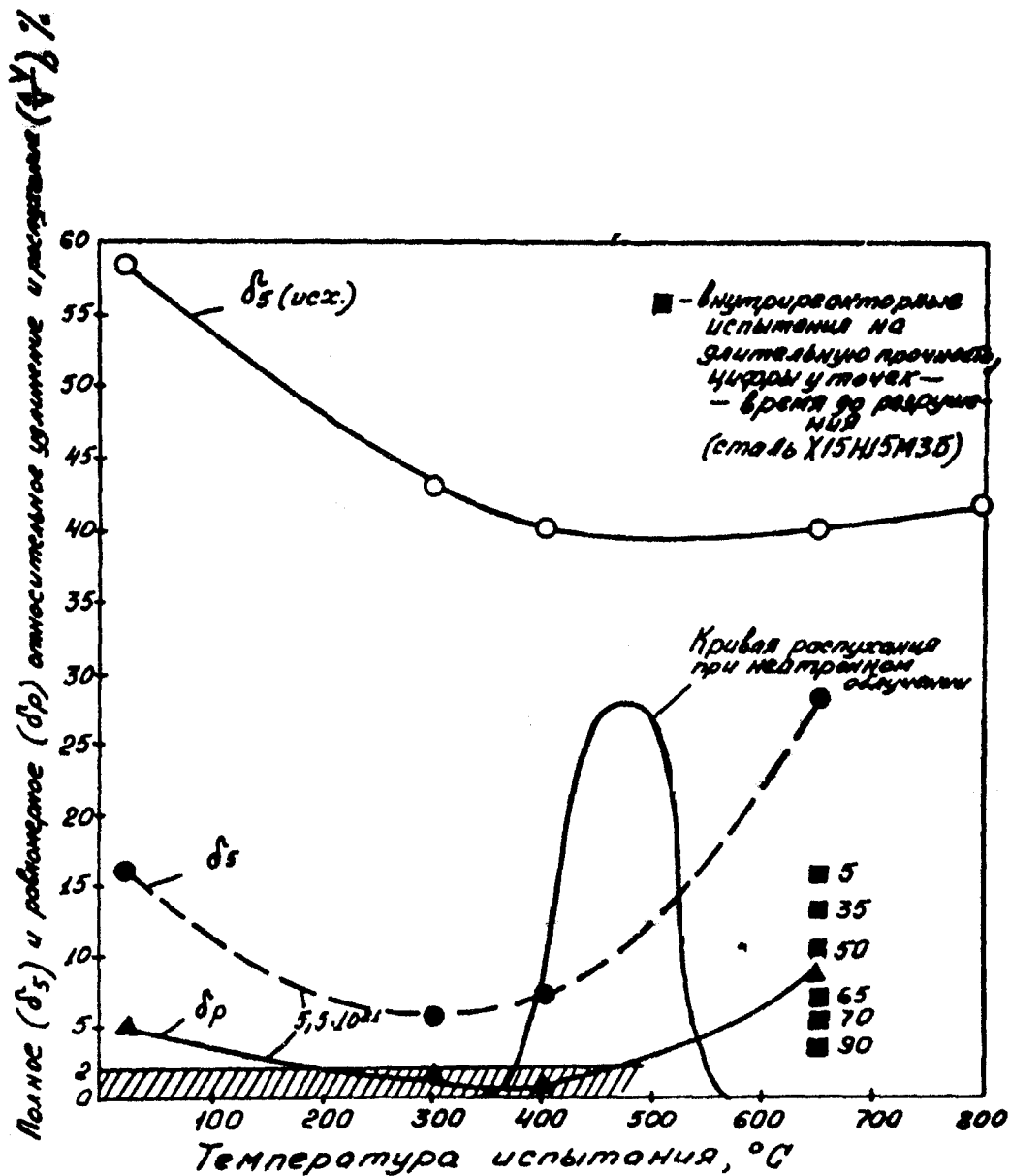


Рис.4. Влияние нейтронного облучения на деформационную способность и радиационное распухание аустенитных хромоникелевых сталей типа 18-8 и 15-15-3

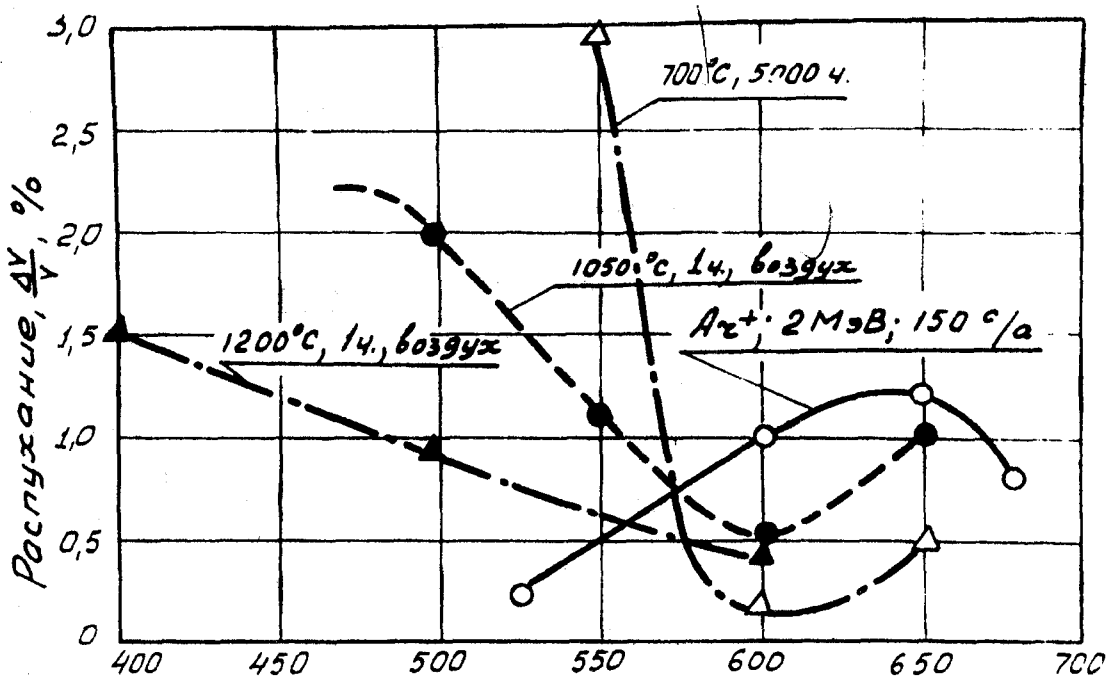


Рис. 5а. Влияние нейтронного облучения ($n_{vt}-1 \times 10^{23}$ нейтр/см²) на распухание сталей и сплавов 03X20H45M4BPЦ.

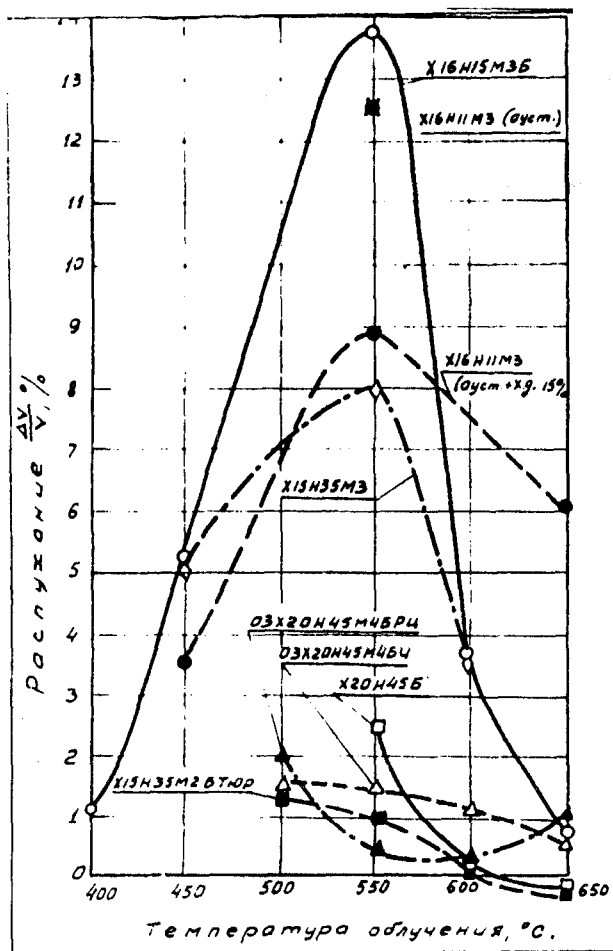


Рис. 5б. Влияние нейтронного облучения ($n_{vt}-1 \times 10^{23}$ нейтр/см²) на распухание сталей и сплавов X16H15M3Б

Приведенные научные и экспериментальные данные не дают однозначного ответа на вопрос возможности проявления низкотемпературного радиационного распухания в аустенитных сталях при весьма длительной работе водо-водяных атомных реакторов. Однако этот вопрос является проблемным и требует своевременного решения.

Таким образом, фактор времени в сочетании с нейтронным воздействием требует пристального внимания к себе и диктует необходимость проведения дальнейших целенаправленных исследований при значительном увеличении срока службы водо-водяных атомных энергетических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станюкович А.В. Хрупкость и пластичность жаропрочных материалов. – М.: Металлургия, 1967. – 199с.
2. Паршин А.М. Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении. – Л.: Судостроение, 1972. – 288с.
3. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионноустойчивых сталей и сплавов. – Челябинск: Металлургия, 1988. – 656с.
4. Структура и свойства сплавов / А.М. Паршин, И.М. Неклюдов, Б.Б. Гуляев, Н.В. Камышанченко, Е.И. Пряхин / Под ред. А.М. Паршина, И.М. Неклюдова. – М.: Металлургия, 1993. – 318с.
5. Зеленский В.Ф., Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 294с.
6. Паршин А.М., Тихонов А.Н. Коррозия металлов в ядерном энергомашиностроении. – Л.: Политехника, 1994. – 94с.
7. Паршин А.М., Тихонов А.Н., Бондаренко Г.Г., Кириллов Н.Б. Радиационная повреждаемость и свойства сплавов / Под ред. А.М. Паршина и А.Н. Тихонова. – СПб.: Политехника, 1995. – 302с.
8. Ларионов Л. Н. // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1981. - Вып. 3(17). – С. 32-43.
9. Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов / Н.Н.Алексенко, А.Д.Амаев, И.В.Горынин, В.А.Николаев / Под ред. И.В.Горынина. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 191с.
10. Конструкционные материалы АЭС / Ю.Ф.Баландин, И.В.Горынин, Ю.И.Звездин, В.Г.Марков. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 280с.
11. Филимонов Г.Н., Грекова И. И., Орлова В.Н. и др. Материалы для корпусов реакторов сверхвысокого давления, работающих при повышенных температурах // ВАНТ Сер. материаловедение и новые материалы, 1992. – Вып. 1 (45). – С. 58-62.
12. Орлова В.Н., Грекова И.И., Филимонов Г.Н. и др. Материаловедческие аспекты повышения надежности и долговечности ядерных реакторов ВВЭР // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. 1992. – Вып. 1. –С. 62-68.
13. Исследование взаимодействия атомов фосфора с элементарными радиационными дефектами в α -железе/А.А.Васильев, А.М.Дудкин, Н.Ю.Ермолаева, А.А.Зисман, В.В.Рыбин // Радиационное воздействие на материалы термоядерных реакторов. –СПб.: ЦНИИ КМ «Прометей», 1994. – С. 101.
14. Крюков А.М. Обоснование продления радиационного ресурса корпусов реакторов ВВЭР-440. Дис... д-ра техн. наук. Российский научный центр «Курчатовский институт», 1994.
15. Богоявленский В.Л. Коррозия сталей на АЭС с водным теплоносителем. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 168с.